

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164310

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14
H01L 21/306

(21)Application number : 2000-357798

(71)Applicant : NEC CORP
TOKYO MAGNETIC PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.2000

(72)Inventor : TSUCHIYA YASUAKI
WAKE TOMOKO
ITAKURA TETSUYUKI
SAKURAI SHIN
AOYANAGI KENICHI

(54) SLURRY FOR CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide slurry for chemical-mechanical polishing that inhibits the generation of dishing, and at the same time, achieves polishing at a high polishing rate in chemical-mechanical polishing in a copper-based metal film, formed on an insulating film which has recesses on a substrate.

SOLUTION: A benzotriazole-based compound and a triazol-based compound are contained in the slurry for chemical-mechanical polishing, containing a polishing material, an oxidizer, and water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-164310
(P2002-164310A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C
			5 5 0 Z
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	M
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-357798 (P2000-357798)

(22) 出願日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 390027443

東京磁気印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 土屋 泰章

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

【課題】 基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された銅系金属膜の化学的機械的研磨において、ディッシングの発生を抑制し、且つ高い研磨速度での研磨を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供する。

【解決手段】 研磨材、酸化剤および水を含む化学的機械的研磨用スラリーに、ペンゾトリアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物を含むさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上の凹部を有する絶縁膜上に形成された銅系金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨材、酸化剤および水、並びにベンゾトリアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 2】 トリアゾール系化合物が、1, 2, 4-トリアゾール又はその誘導体である請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 3】 ベンゾトリアゾール系化合物とトリアゾール系化合物の合計の含有量が、化学的機械的研磨用スラリー全体に対して 0.01 質量%以上 1 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 ベンゾトリアゾール系化合物に対するトリアゾール系化合物の含有量が 1 以上 100 以下である請求項 1、2 又は 3 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的機械的研磨用スラリーに関し、特に半導体装置の製造において、埋め込み銅配線の形成時の研磨液として好適な化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微細化・高密度化が加速する ULSI 等の半導体集積回路の形成において、銅は、エレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電氣的接続材料として着目されている。

【0003】現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるパターンニングが困難である等の問題があることから次のようにして行われている。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後に、その凹部を埋め込むように銅膜をメッキ法により成膜し、その後、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成している。

【0004】以下、図 1 を用いて、埋め込み銅配線を形成する方法について説明する。

【0005】まず、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に、下層配線（図示せず）を有する絶縁膜からなる下層配線層 1 が形成され、図 1 (a) に示すように、この上にシリコン窒化膜 2 及びシリコン酸化膜 3 をこの順で形成し、次いでシリコン酸化膜 3 に、配線パターン形状を有しシリコン窒化膜 2 に達する凹部を形成する。

【0006】次に、図 1 (b) に示すように、バリア金属膜 4 をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜 5 を凹部が埋め込まれるように全面に形成する。

【0007】その後、図 1 (c) に示すように、CMP 法により銅膜 5 を研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図 1 (d) に示すように、シリコン酸化膜 3 上の金属が完全に除去されるまで CMP 法による研磨を継続する。

10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような埋め込み銅配線の形成においては、銅系金属の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜として Ta や TaN 等のタンタル系金属等からなるバリア金属膜が形成される。しかし、このような異種材料を同時に研磨する場合、バリア金属膜の研磨速度は、銅系金属膜の研磨速度に対して著しく小さくなるという問題がある。すなわち、従来の研磨用スラリーを用いた CMP によって埋め込み銅配線の形成を行うと、銅系金属膜とバリア金属膜間の研磨速度差が大

20 きいため、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0009】ディッシングとは、図 2 に示すように、凹部内の銅系金属膜が過剰に研磨されてしまい、基板上の絶縁膜平面に対して凹部内の銅系金属膜の中央部が窪んだ状態になることをいう。絶縁膜（シリコン酸化膜 3）上のバリア金属膜 4 を完全に除去するためには、バリア金属膜の研磨速度が小さいため、研磨時間を十分にとらなければならない。しかし、バリア金属膜の研磨速度に対して銅系金属膜の研磨速度が大きいため、銅系金属膜が過剰に研磨されてしまい、その結果、このようなディッシングが生じる。

30 【0010】一方、エロージョンとは、図 1 (d) に示すように、配線密集領域の研磨が、配線孤立領域などの配線密度の低い領域に比べて過剰に研磨が進行し、配線密集領域の表面が他の領域より窪んでしまう状態をいう。銅膜 5 の埋め込み部が多く存在する配線密集領域と銅膜 5 の埋め込み部があまり存在しない配線孤立領域とが無配線領域などによりウェハ内で大きく隔てられている場合、バリア金属膜 4 やシリコン酸化膜 3（絶縁膜）より銅膜 5 の研磨が速く進行すると、配線密集領域では、配線孤立領域に比べてバリア金属膜 4 やシリコン酸化膜 3 に加わる研磨パッド圧力が相対的に高くなる。その結果、バリア金属膜 4 露出後の CMP 工程（図 1 (c) 以降の工程）では、配線密集領域と配線孤立領域とでは CMP による研磨速度が異なるようになり、配線密集領域の絶縁膜が過剰に研磨され、エロージョンが発生する。

40 【0011】上述のように半導体装置の電氣的接続部の形成工程において、ディッシングが発生すると、配線抵抗や接続抵抗が増加したり、また、エレクトロマイグレーションが起きやすくなるため素子の信頼性が低下す

3

る。また、エロージョンが発生すると、基板表面の平坦性が悪化し、多層構造においてはより一層顕著となるため、配線抵抗の増大やバラツキが発生するという問題が起きる。

【0012】上記のような問題、特にディッシングの発生を抑制するために、研磨用スラリーにベンゾトリアゾール又はその誘導体や、1, 2, 4-トリアゾールを添加することが知られている。

【0013】特開平8-83780号公報には、銅又は銅合金からなる埋め込み配線の形成において、化学的機械的研磨時のディッシングの発生を抑制を目的として、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を含有する研磨用スラリーを用いることが開示されている。ベンゾトリアゾールは、銅を高速でエッチングできる化学腐食域を有するエッチング剤の存在下において酸化または腐食を抑制する保護膜として作用し、このようなベンゾトリアゾールをエッチング剤とともに含有する研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨することで、ディッシングや傷の発生を抑制しながら、信頼性の高い導体膜を高速で形成できることが記載されている。

【0014】また、特開平11-238709号公報には、銅研磨平坦性を改善するために、1, 2, 4-トリアゾール化合物やベンゾトリアゾール化合物のようなトリアゾール派生物を化学的機械的研磨用スラリーに含有させることが記載されている。

【0015】なお、特開平8-64594号公報には、ディッシングの抑制については明記されていないが、研磨の際、銅を含む金属膜からなる配線の腐食による品質劣化を防止し半導体装置の信頼性を向上することを目的として、ベンゾトリアゾールを混入させた砥粒液が開示されている。ベンゾトリアゾールを混入させた研磨液を用いて研磨を行うことにより、銅を含む金属膜の研磨面に、腐食の発生よりも速く防食性被膜が形成され、このため、確実な配線形成とともに腐食を防止し得ることが記載されている。

【0016】上記のように、ベンゾトリアゾールを含有させた研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨を行うことによって、防食効果とともにディッシングの発生を抑制することができる。しかしながら、ベンゾトリアゾールの含有量を増やすと銅の研磨速度が低下するためスループットが低下するという問題があり、ディッシングの発生を充分に抑制しながら、且つ高い研磨速度で研磨を行うことは困難であった。

【0017】また、ベンゾトリアゾールの含有量を増やしすぎると、銅膜の研磨工程(図1(b)~(c))において振動や振動音が発生しやすく、また、バリア金属膜や層間絶縁膜が露出した状態にある研磨工程(図1(c)~(d))においてはバリア金属膜部分を基点として配線端ダメージが発生しやすい。

【0018】そこで本発明の目的は、基板上的の凹部を有

4

する絶縁膜上に形成された銅系金属膜の化学的機械的研磨において、ディッシングの発生を抑制し、且つ高い研磨速度での研磨を可能とし、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電気的接続部の形成を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上的の凹部を有する絶縁膜上に形成された銅系金属膜を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、研磨材、酸化剤および水、並びにベンゾトリアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0020】本発明の化学的機械的研磨用スラリー(以下、適宜「研磨用スラリー」という)は、基板上的の凹部を有する絶縁膜上に形成された銅系金属(銅又は銅合金)膜をCMP法により研磨する際に好適に用いることができる。

【0021】特に、バリア金属膜が下地膜として凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように銅系金属膜が形成された基板をCMP法により研磨し、バリア金属膜あるいは絶縁膜が露出するまで基板表面を平坦化し、凹部に銅系金属が埋め込まれてなる埋め込み配線やプラグ、コンタクト等の電気的接続部を形成する工程において効果的に用いることができる。さらに、バリア金属がタンタル系金属である場合においてより効果的である。

【0022】本発明の研磨用スラリーを用いてCMPを行うことにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングを抑制し、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電気的接続部を形成することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0024】本発明の研磨用スラリーは、研磨材、酸化剤および水、並びにベンゾトリアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物を含有する。さらに、酸化剤による銅系金属膜に対する酸化作用を促進し、安定した研磨を行うために、酸化補助剤としてプロトン供給剤を含有させることが好ましい。

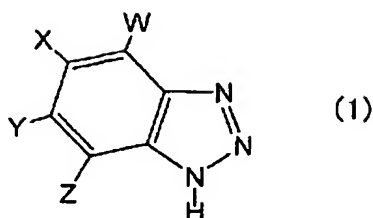
【0025】ベンゾトリアゾール系化合物としては、一般式(1)で示されるベンゾトリアゾール又はその誘導体が挙げられ、これらの2種以上を混合してベンゾトリアゾール系化合物として用いてもよい。

【0026】

【化1】

5

6



(1)

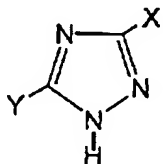
一般式 (1) において、X、Y、W 及び Z はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を示す。

【0027】トリアゾール系化合物としては、トリアゾール又はその誘導体が挙げられ、これらの2種以上を混合してトリアゾール系化合物として用いてもよい。

【0028】トリアゾール又はその誘導体としては、一般式 (2) で示される 1, 2, 4-トリアゾール又はその誘導体、一般式 (3) で示される 1, 2, 3-トリアゾール誘導体又はその誘導体が挙げられる。1, 2, 4-トリアゾール又はその誘導体がより好ましい。

【0029】

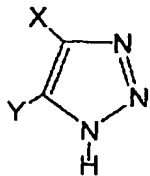
【化2】



(2)

【0030】

【化3】



(3)

一般式 (2) 及び (3) において、X 及び Y はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を示す。

【0031】ベンゾトリアゾール系化合物とトリアゾール系化合物の合計の含有量は、ディッシングを十分に抑制する点から、研磨用スラリー全体に対して 0.01 質量%以上が好ましく、また所望の研磨速度を得る点から 1 質量%以下が好ましい。ベンゾトリアゾール系化合物とトリアゾール系化合物の合計の含有量が少なすぎると所望のディッシング抑制効果を得にくくなり、多すぎると所望の研磨速度を得にくくなる。

【0032】また、ベンゾトリアゾール系化合物とトリ

アゾール系化合物の含有比は、十分な研磨速度を得、且つディッシングを十分に抑制する点から、ベンゾトリアゾール系化合物に対するトリアゾール系化合物の含有量比 (トリアゾール系化合物含有量/ベンゾトリアゾール系化合物含有量) が、1 以上が好ましく 5 以上がより好ましく、また 100 以下が好ましく 70 以下がより好ましい。上記含有量比が小さすぎる (ベンゾトリアゾール系化合物が多すぎる) と研磨速度が低下して所望の研磨速度を得にくくなり、上記含有量比が大きすぎる (ベンゾトリアゾール系化合物が少なすぎる) とディッシング抑制効果が低下して所望の平坦性を得にくくなる。

【0033】上記のベンゾトリアゾール系化合物とトリアゾール系化合物は、酸化防止剤としても機能するが、その添加効果を損なわない範囲内で、適宜、その他の酸化防止剤を含有させてもよい。このような酸化防止剤としては、例えば、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0034】本発明に用いられる研磨材としては、 α -アルミナや θ -アルミナ等のアルミナ、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、又は、これら金属酸化物研磨砥粒からなる群から選ばれる2種以上の混合物を用いることができる。中でもアルミナ又はシリカが好ましい。

【0035】研磨材の平均粒径は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、光散乱回折法により測定した平均粒径で 5 nm 以上が好ましく、10 nm 以上がより好ましく、また 500 nm 以下が好ましく、300 nm 以下がより好ましい。

【0036】研磨材の研磨用スラリー中の含有量は、研磨用スラリー全体に対して 0.1~5.0 質量%の範囲で研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。好ましくは 1 質量%以上であり、また 10 質量%以下であることが望ましい。

【0037】本発明に用いられる酸化剤は、研磨精度や研磨効率等を考慮して適宜、水溶性の酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 Ba_2O_2 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ 等の過酸化物、次亜塩素酸 ($HClO$)、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な副生成物を発生しない過酸化水素 (H_2O_2) が好ましい。

【0038】酸化剤の含有量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体に対して 0.01 質量%以上が好ましく、0.05 質量%以上がより好ましく、0.1 質量%以上がさらに好ましい。また、ディッシン

グの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調製しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0039】研磨用スラリー中の酸化剤の酸化を促進し、安定した研磨を行うため添加されるプロトン供与剤（酸化補助剤）としては、公知のカルボン酸やアミノ酸等の有機酸が挙げられる。

【0040】カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

【0041】アミノ酸は、単体で添加される場合もあれば、塩および水和物の状態で添加される場合もある。例えば、アルギニン、アルギニン塩酸塩、アルギニンピクレート、アルギニンフラビアナート、リシン、リシン塩酸塩、リシン二塩酸塩、リシンピクレート、ヒスチジン、ヒスチジン塩酸塩、ヒスチジン二塩酸塩、グルタミン酸、グルタミン酸一塩酸塩、グルタミン酸ナトリウム一水和物、グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、アラニン、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸、アスパラギン酸、アスパラギン酸一水和物、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸カルシウム三水塩、トリプトファン、スレオニン、グリシン、シスチン、システイン、システイン塩酸塩一水和物、オキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、オルチニン塩酸塩、フェニルアラニン、フェニルグリシン、プロリン、セリン、チロシン、バリンが挙げられる。

【0042】上記のカルボン酸やアミノ酸等の有機酸は、異なる二種以上を混合して用いてもよい。

【0043】研磨用スラリー中の有機酸の含有量は、プロトン供与剤としての十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。なお、二種以上の有機酸を含有する場合は、上記含有量はそれぞれの有機酸の総和を意味する。

【0044】本発明の研磨用スラリーのpHは、研磨速度や腐食、スラリー粘度、研磨剤の分散安定性等の点から、pH3以上が好ましく、pH4以上がより好ましく、またpH9以下が好ましく、pH8以下がより好ましい。研磨用スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭

酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

【0045】本発明の研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている分散剤や緩衝剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0046】本発明の研磨用スラリーは、CMPによる金属膜の研磨速度が好ましくは400nm/分以上、より好ましくは500nm/分以上になるようにその組成比を調整することが望ましい。また、研磨精度やディッシング防止の等の点から、好ましくは1500nm/分以下、より好ましくは1000nm/分以下になるように組成比を調整することが望ましい。

【0047】本発明の研磨用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリー組成物の製造方法が適用できる。すなわち、水系溶媒に研磨砥粒（研磨材粒子）を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合する。この状態では、研磨砥粒は凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨砥粒を所望の粒径を有する粒子とするため、研磨砥粒混合物の分散処理を実施する。この分散工程では、例えば超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー分散機、ボールミル分散機などを用いて実施できる。

【0048】本発明の研磨用スラリーを用いたCMPは、例えば次のようにして行うことができる。絶縁膜が形成され、その絶縁膜に所定のパターン形状を持つ凹部が形成され、その上に銅系金属膜が成膜された基板を容易する。この基板をスピンドル等のウェハキャリアに設置する。この基板の銅系金属膜表面を、回転プレート等の定盤上に貼り付けられた研磨パッドに所定の圧力をかけて接触させ、基板と研磨パッドの間に研磨用スラリーを供給しながら、ウェハと研磨パッドを相対的に動かして（例えば両方を回転させて）研磨する。研磨用スラリーの供給は、別途に設けた供給管から研磨パッド上へ供給してもよいし、定盤側から研磨パッド表面へ供給してもよい。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行ってもよい。

【0049】以上に説明した本発明の研磨用スラリーは、バリア金属膜が溝や接続孔等の凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜が形成された基板をCMP法により研磨して、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電気的接続部を形成する場合に最も効果的に用いることができる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜が挙げられる。銅系金属膜（銅膜または銅を主成分とする銅合金膜）に対して好適なバリア金属膜としては、タンタル（Ta）やタンタル窒化物、タンタル窒化シリコン等のタンタル系金属膜を挙げることができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0051】（被研磨基板）凹部を持つ絶縁膜上に金属膜が形成された被研磨基板は以下のようにして作製した。まず、トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ（シリコン基板）上に下層配線を有するシリコン酸化膜からなる下層配線層を設け、その上にシリコン窒化膜を形成し、その上に厚さ500nm程度のシリコン酸化膜を形成した。次に、フォトリソグラフィ工程と反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜をパターニングして、幅0.23μm〜10μm、深さ500nmの配線用溝と接続孔を形成した。次に、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜を形成し、続いてスパッタリング法により厚さ50nmの銅膜を形成後、メッキ法により厚さ800nm程度の銅膜を形成した。

【0052】（CMP条件）CMPは、スピードファム・アイベック社製SH-24型を使用して行った。研磨機の定盤には研磨パッド（ロデール・ニッタ社製IC1400）をはり付けて使用した。研磨条件は、研磨荷重（研磨パッドの接触圧力）：27.6kPa、定盤回転数：55rpm、キャリア回転数：55rpm、スラリー研磨液供給量：100ml/分とした。

【0053】（研磨速度の測定）研磨速度は、以下のように研磨前後の表面抵抗率から算出した。ウェハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定して抵抗（R'）を求め、さらに補正係数RCF（Resistivity Correction Factor）を乗じて表面抵抗率（ $\rho s'$ ）を求める。また厚みがT（nm）と既知であるウェハ膜の表面抵抗率（ ρs ）を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が $\rho s'$ の時の厚みをdとすると、

$$d \text{ (nm)} = (\rho s \times T) / \rho s'$$

が成り立ち、これより厚みdを算出することができ、さらに研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより

研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、三菱化学社製四探針抵抗測定器（Lorestag-P）を用いた。

【0054】（ディッシング量の測定）研磨されたウェハ表面の配線形成領域を触針でトレースする方法で段差の測定を行った。段差測定装置としてKLAテンコール社製HRP-100を用い、層間絶縁膜上の配線が形成されていない部分から配線部を横断し、反対側の層間絶縁膜部まで走査を行った。

10 【0055】（エッチング速度の測定）Cu膜を堆積したSiウェハを1.2×1.2cm²のサイズに劈開し、これを50mlの研磨用スラリー中に30分間浸漬した。四端針抵抗測定器で浸漬前と浸漬後のCu膜の厚さを測定し、浸漬前後の膜厚の差と浸漬時間からエッチング速度を求めた。

【0056】また、研磨中に研磨パッドと被研磨基板との摩擦によって生じる熱を考慮し、25℃の研磨用スラリーと60℃の研磨用スラリーにおいてそれぞれエッチング速度を求めた。

20 【0057】（実施例1〜3及び比較例1〜10）平均粒径30nmのコロイダルシリカ：5質量%、過酸化水素水（濃度：30wt%）：5質量%、グリシン1質量%及び水を含有する研磨用スラリーに、表1に示すベンゾトリアゾール系化合物およびトリアゾール系化合物をそれぞれ表1に示す含有量となるように添加して研磨用スラリーを調製した。

30 【0058】得られた研磨用スラリーを用いてそれぞれ被研磨基板のCMPを行い、研磨速度とエッチング速度を測定した。表1から明らかなように、ベンゾトリアゾール系化合物とトリアゾール系化合物の両方を添加した研磨用スラリーでは、ほぼ500nm/分或いはそれ以上の研磨速度が得られ、且つディッシングに影響するエッチング速度が適度に抑えられていることが分かる。また、実施例の研磨において、振動や振動音が発生することなく良好に研磨を実施できた。

【0059】

【表1】

表1

	添加濃度 (質量%)				研磨速度 (nm/分)	エッチング速度 (nm/分)	
	ベンゾ トリアゾール	5-メルカプ トリアゾール	1,2,4- トリアゾール	3-メル 1,2,4- トリアゾール		25℃	60℃
実施例1	0.01	—	0.3	—	497	1.7	1.7
実施例2	0.01	—	—	0.3	565	1.9	1.9
実施例3	—	0.03	0.3	—	512	1.4	2.1
比較例1	0.01	—	—	—	327	3.6	2.4
比較例2	0.03	—	—	—	87	0.3	1.4
比較例3	—	0.01	—	—	341	4.1	2.7
比較例4	—	0.03	—	—	128	1.3	1.8
比較例5	—	—	0.1	—	628	3.5	6.5
比較例6	—	—	0.3	—	562	2.7	3.2
比較例7	—	—	—	0.1	860	4.8	100~
比較例8	—	—	—	0.3	700	2.9	100~
比較例9	0.01	0.01	—	—	234	1.3	1.5
比較例10	0.01	0.01	—	—	125	0.8	6.5

(実施例4及び比較例11～12)

θ アルミナ：5質量%、過酸化水素水（濃度：30wt

%）：5質量%、クエン酸：0.5質量%、グリシン：0.3質量%及び水を含む研磨用スラリーに、ベンゾトリアゾール及び1,2,4-トリアゾールをそれぞれ表2に示す含有量となるように添加して研磨用スラリーを調製した。

【0060】得られた研磨用スラリーを用いてそれぞれ被研磨基板のCMPを行い、研磨速度、エッチング速度およびディッシング量を測定した。表2から明らかなよ

表2

	添加濃度 (質量%)		研磨速度 (nm/分)	エッチング速度 25℃ (nm/分)	ディッシング量 (nm)
	ベンゾ トリアゾール	1,2,4- トリアゾール			
実施例4	0.01	0.3	580	1.6	50
比較例11	0.01	—	320	1.3	160
比較例12	—	0.3	640	6.5	236

【0062】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の研磨用スラリーを用いてCMPを行うことにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングを抑制し、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電気的接続部を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の埋め込み銅配線の形成方法を説明するための工程断面図である。

うに、ベンゾトリアゾールと1,2,4-トリアゾールの両方を含有する研磨用スラリーでは、600nm/分近くの高い研磨速度が得られ、且つ、ベンゾトリアゾール及び1,2,4-トリアゾールをそれぞれ単独で添加した場合に比べて、ディッシング量が大きく抑えられていることがわかる。また、実施例の研磨において、振動や振動音が発生することなく良好に研磨を行うことができ、研磨面には配線端ダメージや表面荒れがなかった。

【0061】

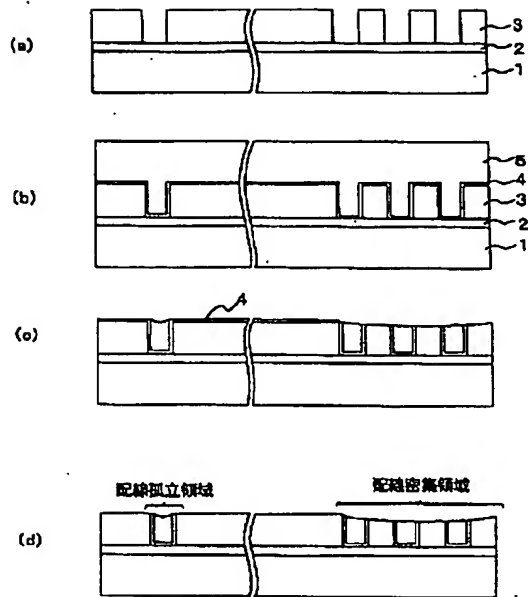
【表2】

【図2】従来の化学的機械的研磨用スラリーを用いて埋め込み銅配線を形成した場合の配線部の断面形状を示す模式図である。

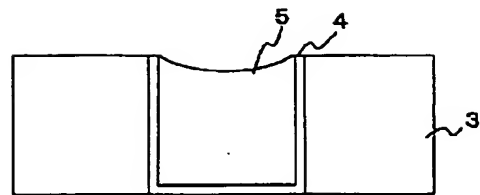
【符号の説明】

- 1 下層配線層
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリア金属膜
- 5 銅膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 和氣 智子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 板倉 哲之
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

(72)発明者 櫻井 伸
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

(72)発明者 青柳 健一
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁気印刷株式会社内

F ターム(参考) 3C058 CB02 CB03 CB10 DA02 DA12
DA17
5F043 AA22 AA27 DD16 GG10